

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-039345

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl.

C08G 59/30
C08G 59/14
// C07F 9/655

(21)Application number : 03-194547

(71)Applicant : HOKKO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.1991

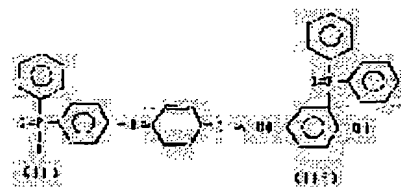
(72)Inventor : OHASHI KENJI
BANNOU TADASHI
UMENO MASAYUKI
ENDO TAKESHI

(54) PHOSPHORUS-CONTAINING EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a new phosphorus-contg. epoxy resin which is flame-retardant and heat-resistant and generates only small amount of toxic gas by reacting a specific phosphorus-contg. epoxy resin with a polyhydric phenol.

CONSTITUTION: Diphenylphosphinylhydroquinone (formula III) obtd. by reacting diphenylphosphine oxide (formula II) with 1,4-benzoquinone is allowed to react with an epihalohydrin (e.g. epichlorohydrin) in the presence of an alkali at 40-130° C to give a phosphorus-contg. epoxy resin of formula I (wherein R1 and R2 are each H, lower alkyl, or halogen; and (n) is an integer of 0-7), which is melt mixed with a polyhydric phenol (e.g. bisphenol A) at 160-230° C for 3-4hr, thus giving the objective phosphorus-contg. epoxy resin without using a catalyst. This resulting epoxy resin is cured by reacting it with a curative (e.g. 4,4'-diaminodiphenylmethane) at room temp. to 200° C.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.06.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

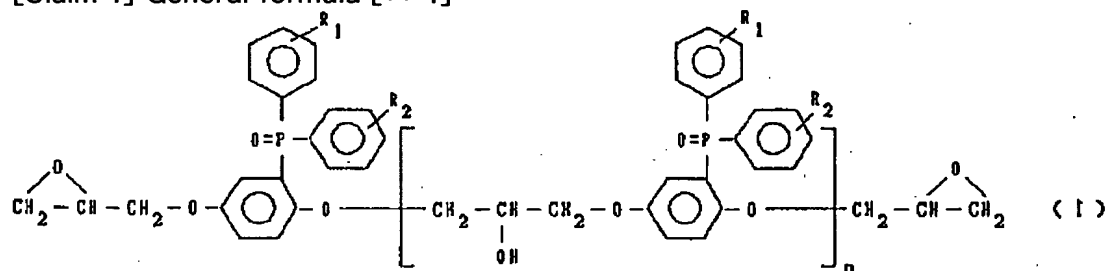
2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula [** 1]



(n is the integer of 0-7 among a formula.) Moreover, R1 and R2 are hydrogen, a low-grade alkyl group, or a halogen. The Lynn content epoxy resin to which the Lynn content epoxy resin expressed and polyhydric phenols are made to come to react.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the new Lynn content epoxy resin which has fire retardancy and thermal resistance.

[0002]

[Background of the Invention] The epoxy resin is widely used for an insulating material, a laminate, a closure ingredient, a molding material, composite material, etc., and thermal resistance and fire retardancy are searched for.

[0003] Therefore, in order to give flameproofing and heatproof-ization to an epoxy resin until now, an aromatic compound (JP,61-13495,A) or an aliphatic series ether compound (JP,62-223215,A) for making it react as a flame retarder to add with bromine-ized epoxy compounds, such as diglycidyl ether of ** tetra-bromine bisphenol A and poly glycidyl ether of a bromine-ized phenol novolak, ** epoxy resin, and the phosphoric ester mold compound and ** epoxy resin that do not react, and building the Lynn atom into an epoxy resin etc. is known.

[0004] However, although the bromine-ized epoxy compound could give flameproofing to the epoxy resin, thermal stability and reinforcement fell and the epoxy resin with which the bromine-ized epoxy compound was added had the trouble that a toxic gas occurred in case of a fire. Moreover, an epoxy resin and the epoxy resin with which the phosphoric ester mold compound which does not react was added have the trouble of a water resisting property, thermal resistance, etc. falling.

[0005] Thus, while excelling in fire retardancy, an appearance of the epoxy resin excellent in thermal resistance and a water resisting property is desired. In order to attain the above-mentioned purpose, this invention persons made various compounds react to the Lynn content epoxy resin, compounded many epoxy resins, and they examined those fire retardancy and thermal resistance wholeheartedly. Consequently, the epoxy resin which has the Lynn atom in a side chain has fire retardancy and thermal resistance, and it finds out that there is also little generating of a toxic gas, and came to complete this invention.

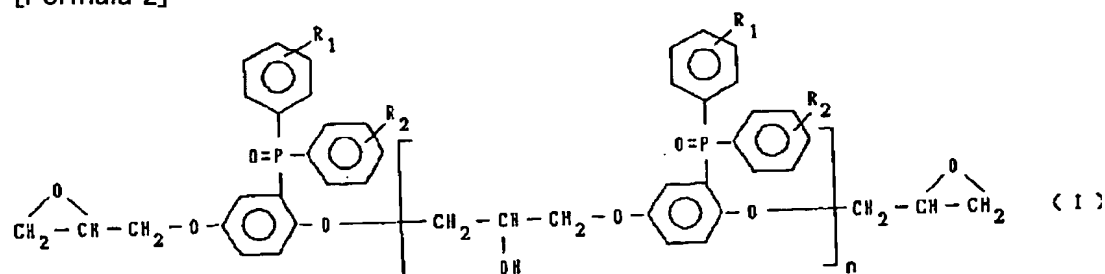
[0006]

[Objects of the Invention] This invention tends to solve the trouble in the above conventional techniques, and it aims at offering the epoxy resin excellent in thermal resistance etc. while excelling in fire retardancy.

[0007]

[Summary of the Invention] That is, the Lynn content epoxy resin concerning this invention is [0008].

[Formula 2]



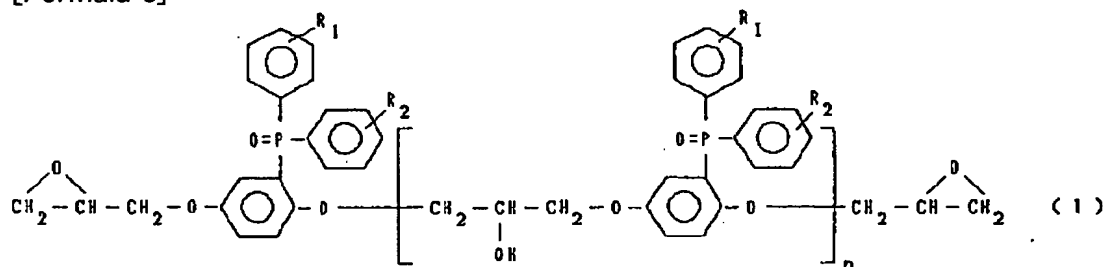
[0009] (n is the integer of 0-7 among a formula.) Moreover, R1 and R2 are hydrogen, a low-grade alkyl group, or a halogen. It is characterized by making the Lynn content epoxy compound expressed and polyhydric phenols come to react.

[0010]

[Detailed Description of the Invention] The Lynn content epoxy resin concerning this invention is explained concretely below. The Lynn content epoxy compound shown by the following formula (I) first used as a raw material by this invention is explained.

[0011]

[Formula 3]



[0012] (n is the integer of 0-7 among a formula.) Moreover, R1 and R2 are hydrogen, a low-grade alkyl group, or a halogen. R1 and R2 may be the same, and they may differ.

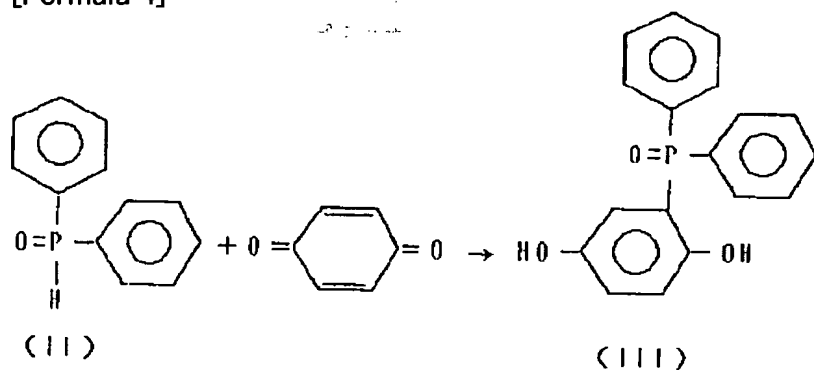
[0013] However, when R1 and R2 are a low-grade alkyl group and a halogen, if R1 is the meta position, R2 permutes R2 by the meta position at the para position, if R1 is the para position. Specifically as a low-grade alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, etc. are mentioned.

[0014] Moreover, a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are mentioned as a halogen. although n is 0-7 as mentioned above — desirable — 0-5 — it is zero to about three especially preferably.

[0015] The diphenyl phosphinyl hydroquinone shown by the general formula (III) which faces manufacturing such a Lynn content epoxy compound, and is used as a raw material is (Zh.Obshch.Khim.) and 42 (11), The 2415-2418th By the approach given in a page (1972), diphenyl phosphine oxide and the 1, 4-benzoquinone which are shown by the general formula (II) are made to react, and it is obtained.

[0016]

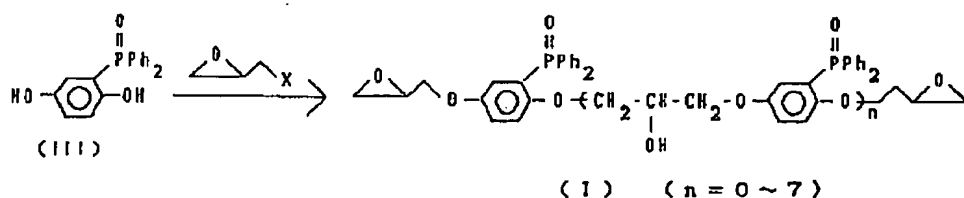
[Formula 4]



[0017] The Lynn content epoxy compound shown by the general formula (I) and (formula Naka n=0-7) can be manufactured by making the diphenyl phosphinyl hydroquinone shown by the formula (III) obtained as mentioned above, and epihalohydrin react.

[0018]

[Formula 5]



[0019] (Ph shows a phenyl group among a formula) The reaction of such diphenyl phosphinyl hydroquinone and epihalohydrin makes an addition reaction and a dehalogenation hydrogen reaction perform at once under existence of alkali.

[0020] As epihalohydrin, although epichlorohydrin, EPIBUROMUHI drine compounds, EPIYODOHIDORIN, etc. are used, specifically, industrially, epichlorohydrin is desirable.

[0021] The molecular weight of the epoxy resin obtained is determined by the amount used, a reaction condition, etc. of epihalohydrin. In many cases, depending on the above reactions, the compound which is $n=0-7$ among a formula is obtained.

[0022] As alkali, although a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, potassium carbonate, etc. are mentioned, specifically, a sodium hydroxide and a potassium hydroxide are usually used.

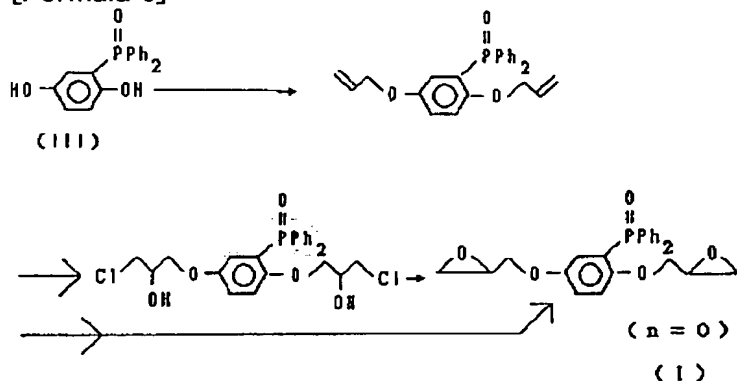
[0023] 0.8-2.0 mols of alkali are usually preferably used in the amount of 1.0-1.7 mols to 1Eq of phenolic hydroxyl groups of the diphenyl phosphinyl hydroquinone shown by said formula (III).

[0024] 40-130 degrees C of reaction temperature are 80-120 degrees C preferably. Reaction time is for 90 - 120 minutes preferably for 30 minutes to 3 hours. Filtration etc. removes the salt which carried out the byproduction after reaction termination, and if superfluous epihalohydrin is distilled off, or it dissolves in a suitable solvent, it rinses and a salt and superfluous alkali are removed, the epoxy resin of this invention will be obtained.

[0025] moreover, the diphenyl phosphinyl hydroquinone shown by the formula (III) as the Lynn content epoxy compound which are a general formula (I) and (among [$n=0$] a formula) is shown below — the so-called Williamson — after considering as diaryl ether by law, and carrying out epoxidation directly or making a hypochlorous acid act, it can manufacture by carrying out a ring closure and considering as diglycidyl ether with alkali.

[0026]

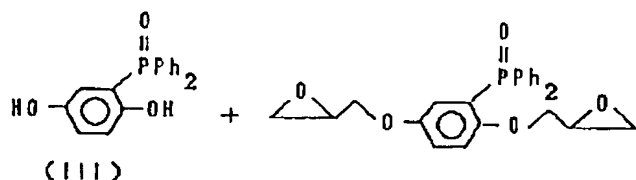
[Formula 6]



[0027] (Ph shows a phenyl group among a formula) In a general formula (I), the epoxy compound whose n is two or more can be manufactured by making the epoxy compound which are the general formula (I) obtained as mentioned above and (among [$n=0$] a formula), and the diphenyl phosphinyl hydroquinone shown by the formula (III) react.

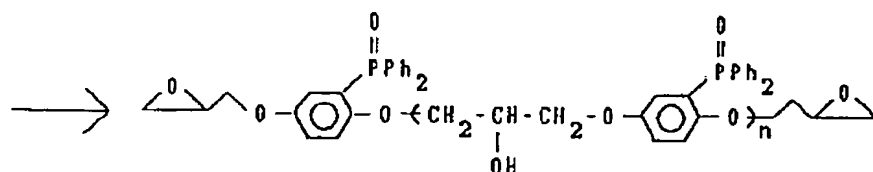
[0028]

[Formula 7]



(一般式 (I) において、 $n = 0$

であるエポキシ化合物)



[0029] (Ph shows a phenyl group among a formula) At this reaction, the molecular weight of the epoxy compound obtained changes by changing the mole ratio of a reaction raw material.

[0030] If this reaction is exothermic reaction, melting mixing of the 160–250 degrees C of both the components is preferably carried out at 190–200 degrees C and melting mixture is maintained to this temperature, a polyaddition reaction will advance.

[0031] Even if such a reaction does not use catalysts, such as inorganic alkali compounds, such as a sodium hydroxide and a sodium carbonate, an ammonium compound, an imidazole, and triphenyl phosphine, it advances smoothly. For this reason, in the epoxy resin obtained, a catalyst cannot remain but the fall of physical properties can be avoided.

[0032] Although the terminal point of a reaction measures the weight per epoxy equivalent of the epoxy compound obtained with time and considers it as the stable place, generally reaction time is about 3 – 4 hours. In addition, there was a trouble of use of catalysts, such as the above inorganic alkali compounds, an ammonium compound, an imidazole, and triphenyl phosphine, being indispensable, and moreover remaining in the epoxy compound obtained by the conventionally well-known manufacture approach of an epoxy compound, especially the conventionally well-known manufacture approach of an epoxy compound according to law two steps since removal of the catalyst after a reaction is difficult.

[0033] Next, the polyhydric phenol used as a raw material by this invention is explained. As a polyhydric phenol, dihydroxybenzene, these alkyl compounds, nucleus halogenation objects, etc., such as screw (p-hydroxyphenyl) alkanes [, such as a 2 and 2'-screw (p-hydroxyphenyl) propane [bisphenol A] and screw (p-hydroxyphenyl) methane [Bisphenol F]] and these nucleus halogenation object, 1, and 3-dihydroxybenzene (resol), are used, for example, and bisphenol A is used preferably.

[0034] The Lynn content epoxy resin concerning this invention is obtained by the reaction of the Lynn content epoxy compound and polyhydric phenol which are shown by the above-mentioned formula (I). The reaction of the Lynn content epoxy compound and a polyhydric phenol carries out melting mixing of the 160–230 degrees C of both at 190–200 degrees C preferably, and is performed by a polyaddition reaction advancing by maintaining melting mixture to this temperature.

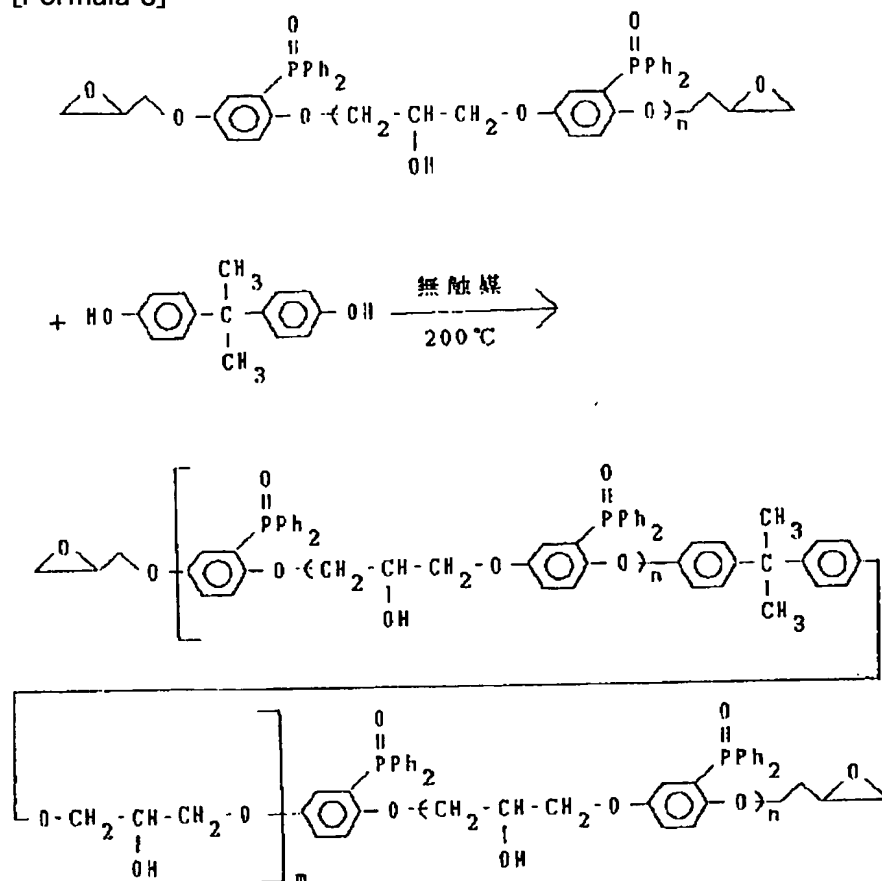
[0035] Even if such a reaction does not use catalysts, such as inorganic alkali compounds, such as a sodium hydroxide and a sodium carbonate, an ammonium compound, an imidazole, and triphenyl phosphine, it advances smoothly. For this reason, in the epoxy resin obtained, a catalyst cannot remain but the fall of physical properties can be avoided.

[0036] Although the terminal point of a reaction measures the weight per epoxy equivalent of the epoxy resin obtained with time and considers it as the stable place, generally reaction time is about 3 – 4 hours. When a polyhydric phenol is a 2 and 2'-screw (p-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A), it is presumed that the reaction of the Lynn content epoxy compound and polyhydric phenol which are shown by the above-mentioned formula [I] (the inside R1 and R2 of a formula is hydrogen) advances

like the following formula.

[0037]

[Formula 8]



[0038] (n is the integer of 0-7 among a formula, and m is the integer of 0-5.) The epoxy resin concerning above this inventions can be hardened conventionally like a well-known epoxy resin using a curing agent.

[0039] Especially as a curing agent, an amine system compound, an acid anhydride, phenol system novolaks, these derivatives, etc. are used, without being restricted. Although hardening conditions change with classes of curing agent, the range of curing temperature is usually 200 degrees C from ordinary temperature, and the setting time is several 10 hours from several minutes.

[0040] A bulking agent, a pigment, a plasticizer, a diluent, an extending agent, a flexible grant agent, other flame retarders, etc. can be blended and used for the epoxy resin concerning this invention. Such an epoxy resin can be used effective in the field, for example, an insulating material, as which burning resistance and fire retardancy are required, a laminate, a closure ingredient, a molding material, composite material, etc.

[0041] In addition, if diluents, such as 1,4-butanediol diglycidyl ether (BGE), may be added and it does in this way, in the Lynn content epoxy resin concerning this invention, the Lynn content epoxy resin becomes soft, and it can mix with a curing agent to it at homogeneity.

[0042]

[Effect of the Invention] The Lynn content epoxy resin concerning this invention is excellent also in thermal resistance while it is excellent in fire retardancy, and there is also little generating of a toxic gas in case of a fire. And the Lynn content epoxy resin concerning this invention can be manufactured, without using a catalyst.

[0043] Therefore, the Lynn content epoxy resin concerning this invention can be used effective in the insulating material and laminate with which fire retardancy and thermal resistance are demanded, a closure ingredient, a molding ingredient, composite material, etc.

[0044] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.

[0045]

[Example 1]

After teaching diphenyl phosphinyl hydroquinone 217g and epichlorohydrin 1300g to the manufacture thermometer of the epoxy resin which are a general formula (I) and (among [$n=0$] a formula), the stirrer, and the reaction container furnished with a tap funnel and performing a nitrogen purge, it heated to 105 degrees C. Subsequently, 175g of sodium-hydroxide water solutions was dropped over 30 minutes 48%. Reaction temperature was kept at 100-110 degrees C in the meantime, and it stirred at this temperature further for 1 hour.

[0046] When **** filtered and obtained was condensed after reaction termination, the transparent half-solid epoxy resin was obtained in light yellow. It recrystallized [butanol] and the white crystal was obtained, after rinsing by having dissolved this by benzene 1500ml and distilling off benzene.

[0047] The yield of 204g, the melting point of 143.0-145.5 degrees C, and the weight per epoxy equivalent of this thing were 219 g/eq. The following result was obtained when an infrared absorption spectrum, an NMR spectrum, and elemental analysis analyzed the obtained white crystal.

[0048] That is, the infrared absorption spectrum was as being shown in drawing 1 . Moreover, by the NMR spectrum, the ratio of the absorption of a hydrogen atom based on the benzene ring was 13:10 (theoretical-value 13:10).

[0049] Moreover, the results of elemental analysis were 68.5% (68.2% of theoretical values) of carbon, 5.4% (5.5% of theoretical values) of hydrogen, and Lynn 7.6% (7.3% of theoretical values). From these results, it was checked that the obtained white crystal is diphenyl phosphinyl hydroquinone diglycidyl ether (it is equivalent to the epoxy resin which is $n=0$ in a general formula (I)).

[0050] Moreover, it was checked from the analysis result of liquid chromatography that the above-mentioned white crystal contains diphenyl phosphinyl hydroquinone diglycidyl ether in 99.7% or more of purity.

[0051] Diphenyl phosphinyl hydroquinone diglycidyl ether (weight-per-epoxy-equivalent 219 g/eq) 844g and bisphenol A which were obtained as mentioned above by the 4 Thu openings flask equipped with an agitator, a cooling pipe, nitrogen gas installation equipment, and a thermometer 228g was taught, and nitrogen gas was heated to 200 degrees C with the sink, and was changed into the transparence melting condition. It stirred for 4 hours, maintaining at this temperature, and reacted.

[0052] The obtained solid-state-like Lynn content epoxy resins were 645g of weight per epoxy equivalent, and eq. Thus, to the obtained Lynn content epoxy resin, BGE as a diluent was added in the amount as shown in Table 1, DDM (4 and 4'-diamino diphenylmethane) was further added as a curing agent to it, it heated at 140 degrees C to it for 2 hours, and the epoxy resin hardening object was manufactured to it.

[0053] About the acquired epoxy resin hardening object, thermal resistance was measured by A law of JIS K-6911 (1979) thermal resistance. Moreover, the glass transition temperature of this epoxy resin hardening object was measured. A result is shown in Table 1. in addition — Table 1 — epoxy resin hardening — Lynn / bromine content in the living body (%) are shown collectively.

[0054]

[The example 1 of a comparison] They are Epicoat 828 [product [made from oil-ized Shell], bisphenol A mold epoxy resin (polyfunctional epoxy resin), and weight-per-epoxy-equivalent 188 g/eq] 608g, and tetra-bromine bisphenol A like an example 1. The solid-state-like epoxy resin obtained from 435g was weight-per-epoxy-equivalent 713 g/eq.

[0055] About the obtained epoxy resin, thermal resistance was measured like the example 1.

[0056]

[The example 2 of a comparison] Epicoat 828 [product [made from oil-ized Shell], bisphenol A mold epoxy resin (polyfunctional epoxy resin), and weight-per-epoxy-equivalent 188 g/eq] 654g, and bisphenol A 182g was taught, and it heated to 120 degrees C, and changed into the transparence melting condition.

[0057] 100 ppm 2-ethyl-4-methylimidazole was added to after [this] bisphenol A, temperature was raised to 170 degrees C, and the reaction was performed for 4 hours. The obtained solid-state-like epoxy resins were 577g of weight per epoxy equivalent, and eq.

[0058] About the obtained epoxy resin, thermal resistance was measured like the example 1.

[0059]

[Table 1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配合割合 (重量比)	実施例 1 のエポキシ樹脂	100	100	100
	比較例 1 のエポキシ樹脂			
	比較例 2 のエポキシ樹脂			
	BGE	100	100	100
	DDM	57	56	58
リン/ブロム含量 (%)		2.2/0	0/9.6	0/0
耐燃性	燃焼時間 (秒)	1	5	>180
	燃焼距離 (mm)	8	15	>50
ガラス転移温度 (℃)		71	70	74

[0060] In addition, in a general formula (I), the manufacture approach of the Lynn content epoxy compound which is $n=2$ is shown below.

[0061]

[The example of reference manufacture]

Diphenyl phosphinyl hydroquinone diglycidyl ether (weight-per-epoxy-equivalent 219 g/eq) 760g obtained in the example 1 and diphenyl phosphinyl hydroquinone 279g were taught to the 4 Th openings flask furnished with the manufacture agitator, the cooling pipe, the nitrogen gas installation equipment, and the thermometer of the epoxy resin which are a general formula (I) and (among [$n=2$] a formula), and nitrogen gas was heated to 200 degrees C with the sink, and was changed into the transparent melting condition. It maintained at this temperature and the reaction was performed for 4 hours.

[0062] The obtained solid-state-like epoxy compound was weight-per-epoxy-equivalent 804 g/eq, and was an epoxy compound which is $n=2$ in the general formula (I).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the infrared absorption spectrum of the epoxy compound (what it is shown by the general formula (I) and is among [$n=0$] a formula) used as a raw material by this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-39345

(43) 公開日 平成5年(1993)2月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/30	NHR	8416-4 J		
59/14	NHE	8416-4 J		
// C 0 7 F 9/655		7106-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-194547

(22) 出願日 平成3年(1991)8月2日

(71) 出願人 000242002

北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号

(72) 発明者 大 橋 賢 治

神奈川県厚木市酒井2171 ヴイラハイツ

T. 1201号

(72) 発明者 番 能 忠

神奈川県平塚市高村26高村団地38-101

(72) 発明者 梅 野 正 行

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎521-3

(72) 発明者 遠 藤 剛

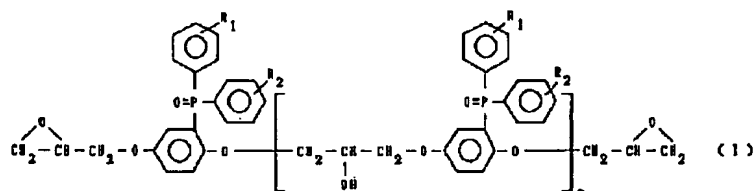
神奈川県横浜市旭区さちが丘143-13

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 リン含有エポキシ樹脂

(57) 【要約】

【構成】



(nは0～7の整数である。またR₁ およびR₂ は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。) で示されるリン含有エポキシ樹脂と多価フェノールとを反応させ

てなるリン含有エポキシ樹脂。

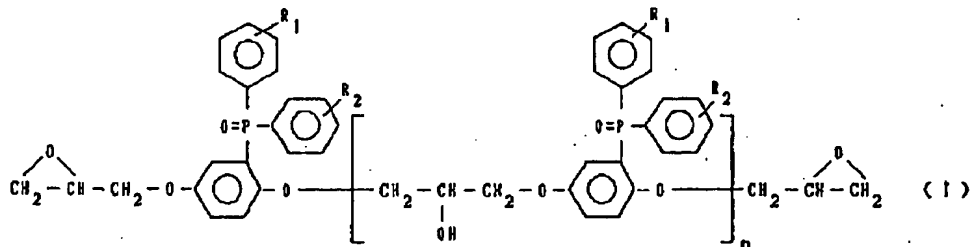
【効果】 このリン含有エポキシ樹脂は、難燃性と耐熱性とに優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

* 【化1】

*



(式中、nは0～7の整数である。またR₁およびR₂は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。)で表わされるリン含有エポキシ樹脂と多価フェノール類とを反応させてなるリン含有エポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、難燃性と耐熱性を有する新規なリン含有エポキシ樹脂に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エポキシ樹脂は、絶縁材料、積層板、封止材料、成形材料、複合材料などに広く用いられており、耐熱性、難燃性が求められている。

【0003】そのため、これまでエポキシ樹脂に難燃化、耐熱化を付与するために、添加する難燃剤として、①テトラブロムビスフェノールAのジグリシジルエーテル、②エポキシ樹脂と反応しないリン酸エステル型化合物、③エポキシ樹脂と反応させてリン原子をエポキシ樹脂に組み込むための芳香族化合物(特開昭61-13495号公報)あるいは脂肪族エーテル化合物(特開昭62-223215号公報)などが知られている。

【0004】しかしながら、ブロム化エポキシ化合物は、エポキシ樹脂に難燃化を付与することはできるが、※

※ブロム化エポキシ化合物が添加されたエポキシ樹脂は熱安定性、強度が低下し、火災時に有毒ガスが発生するという問題点があった。またエポキシ樹脂と反応しないリン酸エステル型化合物が添加されたエポキシ樹脂は、耐水性、耐熱性などが低下してしまうなどの問題点がある。

【0005】このように難燃性に優れるとともに耐熱性および耐水性に優れたエポキシ樹脂の出現が望まれている。本発明者らは、上記目的を達成するためにリン含有エポキシ樹脂に各種化合物を反応させて数多くのエポキシ樹脂を合成し、それらの難燃性や耐熱性について鋭意検討した。その結果、側鎖にリン原子を有するエポキシ樹脂が難燃性や耐熱性を有し、かつ有毒ガスの発生も少ないことを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】

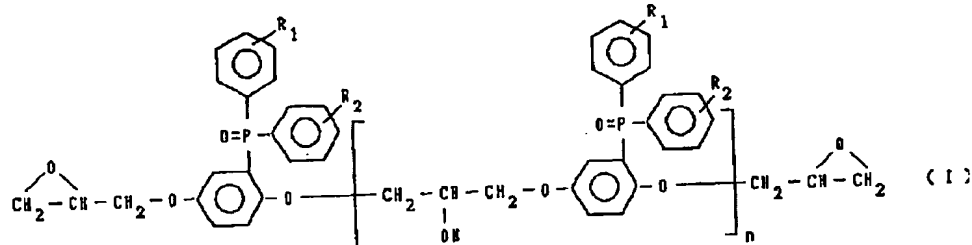
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、難燃性に優れるとともに耐熱性などにも優れたエポキシ樹脂を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】すなわち、本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、

【0008】

【化2】



【0009】(式中、nは0～7の整数である。またR₁およびR₂は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。)で表わされるリン含有エポキシ化合物と多価フェノール類とを反応させてなることを特徴としている。

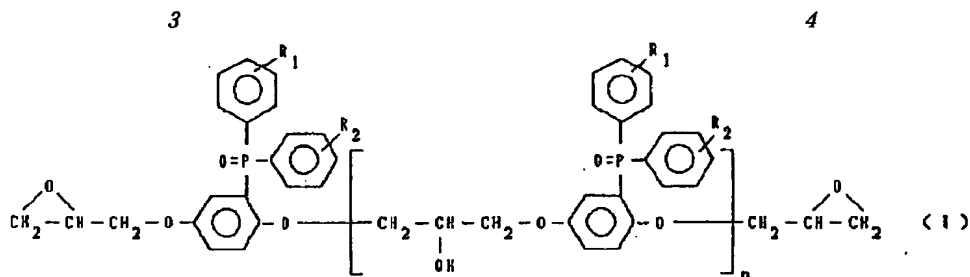
【0010】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係るリン含有エポ

キシ樹脂について具体的に説明する。まず本発明で原料として用いられる下記式(I)で示されるリン含有エポキシ化合物について説明する。

【0011】

【化3】



【0012】(式中、 n は、0～7の整数である。また R_1 および R_2 は水素、低級アルキル基またはハロゲンである。) R_1 および R_2 は同一であってもよく、また異な

【0013】ただし、 R_1 、 R_2 が低級アルキル基、ハロゲンのとき、 R_1 がメタ位なら R_2 もメタ位に、 R_1 がパラ位なら R_2 もパラ位に置換する。低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、などが挙げられる。

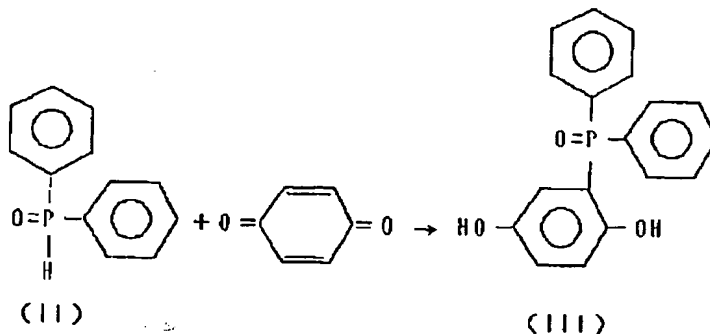
【0014】またハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、などが挙げられる。 n は、上述のように0*

*～7であるが、好ましくは0～5、特に好ましくは0～3程度である。

【0015】このようなリン含有エポキシ化合物を製造するに際して原料として用いられる一般式 (III) で示されるジフェニルホスフィニルハイドロキノンは、(Zh. Obshch. Khim.), 42(11), 第2415-2418 頁(1972)に記載の方法により、一般式 (II) で示されるジフェニルホスフィンオキシドと1,4-ベンゾキノンとを反応させて得られる。

【0016】

【化4】

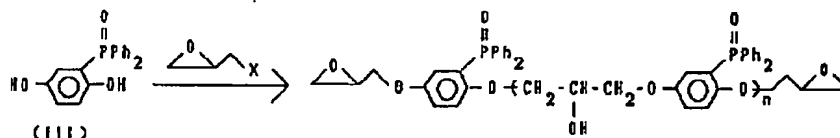


【0017】一般式 (I) (式中 $n=0\sim7$) で示されるリン含有エポキシ化合物は、上記のようにして得られた式 (II) で示されるジフェニルホスフィニルハイドロキノンを、エピハロヒドリンとを反応させることによ*

※り製造することができる。

【0018】

【化5】



【0019】(式中、Phはフェニル基を示す) このようなジフェニルホスフィニルハイドロキノンをエピハロヒドリンとの反応は、アルカリの存在下に、付加反応と脱ハロゲン水素反応とを一挙に行なわせる。

【0020】エピハロヒドリンとしては、具体的には、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリンなどが用いられるが、工業的には、エピクロロヒドリンが好ましい。

【0021】エピハロヒドリンの使用量および反応条件などによって、得られるエポキシ樹脂の分子量が決定さ

れる。上記のような反応によっては、多くの場合、式中 $n=0\sim7$ である化合物が得られる。

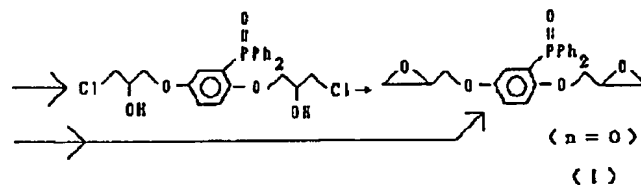
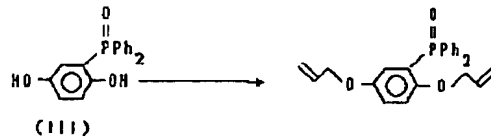
【0022】アルカリとしては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム等が挙げられるが、通常は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが用いられる。

【0023】アルカリは、前記式 (III) で示されるジフェニルホスフィニルハイドロキノンのフェノール性水酸基1当量に対し、通常0.8～2.0モル、好ましくは1.0～1.7モルの量で用いられる。

5

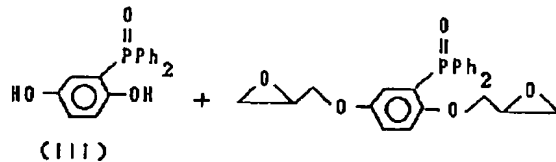
【0024】反応温度は40～130℃、好ましくは80～120℃である。反応時間は30分～3時間、好ましくは90～120分間である。反応終了後、副生した塩を濾過等により除去し、過剰のエピハロヒドリンを除去するか、あるいは適当な溶媒に溶解して水洗して塩や過剰のアルカリを除くと、本発明のエポキシ樹脂が得られる。

【0025】また一般式(I) (式中n=0) であるリ*

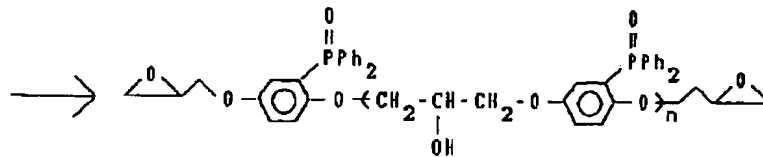


【0027】(式中、Phはフェニル基を示す) 一般式(I)において、nが2以上であるエポキシ化合物は、上記のようにして得られた一般式(1) (式中n=0) であるエポキシ化合物と、式(III)で示されるジフェニルホスフィン化合物とを反応させることにより製造することができる。

【0028】【化7】



(一般式(I)において、n=0
であるエポキシ化合物)



【0029】(式中、Phはフェニル基を示す) この反応では、反応原料のモル比を変化させることによって、得られるエポキシ化合物の分子量が変化する。

【0030】この反応は、発熱反応であって両成分を160～250℃、好ましくは190～200℃で熔融混合し、この温度に熔融混合物を維持すると、重付加反応が進行する。

【0031】このような反応は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ化合物、アンモニウム化合物、イミダゾール、トリフェニルホスフィンなどの

*ン含有エポキシ化合物は、下記に示すように、式(II)で示されるジフェニルホスフィン化合物をいわゆるウィリアムソン法によりジアリルエーテルとし、直接エポキシ化するか、あるいは次亜塩素酸を作用させた後、アルカリによって閉環してジグリシジルエーテルとすることにより製造することができる。

【0026】

【化6】

【0027】(式中、Phはフェニル基を示す) 一般式(I)において、nが2以上であるエポキシ化合物は、上記のようにして得られた一般式(1) (式中n=0) であるエポキシ化合物と、式(III)で示されるジフェニルホスフィン化合物とを反応させることにより製造することができる。

【0028】

【化7】

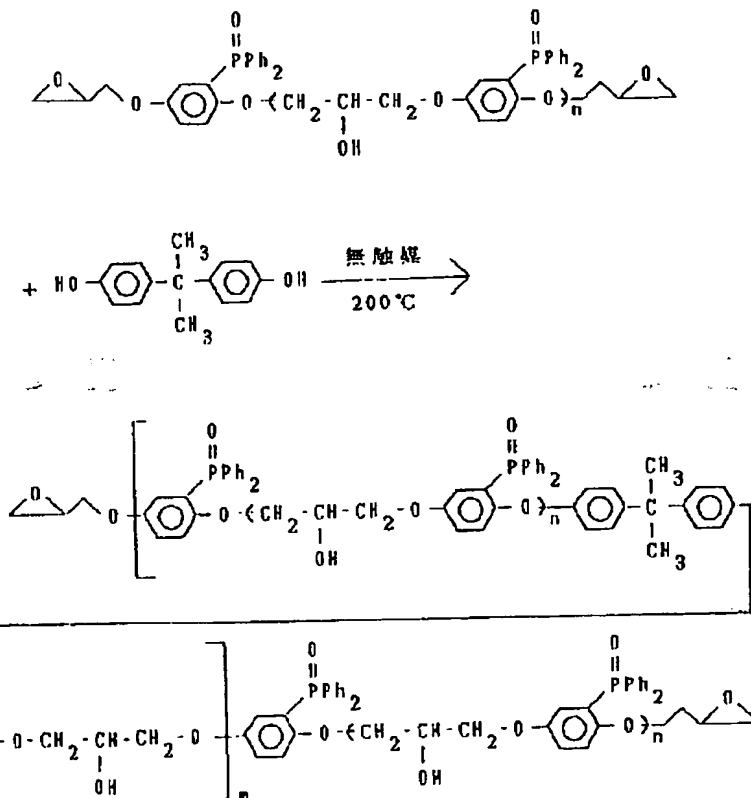
触媒を用いなくてもスムーズに進行する。このため得られるエポキシ樹脂中に、触媒が残存せず、物性の低下を避けることができる。

【0032】反応の終点は、得られるエポキシ化合物のエポキシ当量を経時的に測定し、安定したところとするが、一般的には反応時間は3～4時間程度である。なお従来公知のエポキシ化合物の製造方法特に2段階によるエポキシ化合物の製造方法では、上記のような無機アルカリ化合物、アンモニウム化合物、イミダゾール、トリフェニルホスフィンなどの触媒の使用が不可欠であり、

しかも反応後の触媒の除去が困難であるため、得られるエポキシ化合物中に残存するという問題点があった。

【0033】次に本発明で原料として用いられる多価フェノールについて説明する。多価フェノールとしては、たとえば2,2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、およびビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン〔ビスフェノールF〕等のビス(p-ヒドロキシフェニル)アルカン類、およびこれらの核ハロゲン置換体、1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾール)等のジヒドロキシベンゼン類および、これらのアルキル化合物および核ハロゲン置換体などが用いられ、好ましくはビスフェノールAが用いられる。

【0034】本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、上記式(I)で示されるリン含有エポキシ化合物と多価フェノールとの反応により得られる。リン含有エポキシ化合物と多価フェノールとの反応は、両者を160~230℃、好ましくは190~200℃で熔融混合し、この温度に熔融混合物を維持することによって重付加反応が*



【0038】(式中、nは0~7の整数であり、mは0~5の整数である。)上記のような本発明に係るエポキシ樹脂は、従来周知のエポキシ樹脂と同様にして、硬化剤を用いて硬化することができる。

【0039】硬化剤としては、アミン系化合物、酸無水物、フェノール系ポリラックおよびこれらの誘導体など特に制限されることなく用いられる。硬化条件は、硬化剤の種類によって異なるが、通常硬化温度は常温から2

*進行して行なわれる。

【0035】このような反応は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機アルカリ化合物、アンモニウム化合物、イミダゾール、トリフェニルホスフィンなどの触媒を用いなくてもスムーズに進行する。このため得られるエポキシ樹脂中に、触媒が残存せず、物性の低下を避けることができる。

【0036】反応の終点は、得られるエポキシ樹脂のエポキシ当量を経時的に測定し、安定したところとするが、一般的には反応時間は3~4時間程度である。多価フェノールが2,2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)である場合には、上記式【I】(式中R₁およびR₂は水素)で示されるリン含有エポキシ化合物と多価フェノールとの反応は、下記式のように進行すると推定される。

【0037】

【化8】

00℃の範囲であり、硬化時間は、数分から数10時間である。

【0040】本発明に係るエポキシ樹脂は、充填剤、顔料、可塑剤、希釈剤、増量剤、可撓性付与剤、他の耐燃性付与剤などを配合して使用することができる。このようなエポキシ樹脂は、耐燃性、難燃性が要求される分野たとえば絶縁材料、積層板、封止材料、成形材料、複合材料などに有効に使用できる。

【0041】なお本発明に係るリン含有エポキシ樹脂に、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BGE)などの希釈剤を添加してもよく、このようにすると、リン含有エポキシ樹脂が軟化して、硬化剤と均一に混合することができる。

【0042】

【発明の効果】本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は難燃性に優れるとともに耐熱性にも優れ、火災時に有毒ガスの発生も少ない。しかも本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、触媒を用いることなく製造することができる。

【0043】したがって、本発明に係るリン含有エポキシ樹脂は、難燃性、耐熱性が要求される絶縁材料、積層板、封止材料、成型材料、複合材料などに有効に使用できる。

【0044】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0045】

【実施例1】

一般式(I) (式中 $n=0$)であるエポキシ樹脂の製造
温度計、攪拌器、滴下漏斗を取り付けた反応容器に、ジフェニルホスフィニルハイドロキノン217gおよびエピクロルヒドリン1300gを仕込み、窒素置換を行なった後、105℃まで加熱した。次いで48%水酸化ナトリウム水溶液175gを30分にわたって滴下した。その間反応温度を100~110℃に保ち、さらに同温度で1時間攪拌した。

【0046】反応終了後、濾過して得た炉液を濃縮したところ、淡黄色で透明な半固形状のエポキシ樹脂を得た。これをベンゼン1500mlで溶解し、水洗を行ない、ベンゼンを留去した後、ブタノールから再結晶し、白色の結晶を得た。

【0047】このものは収量204g、融点143.0~145.5℃、エポキシ当量は219g/eqであった。得られた白色結晶を赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルおよび元素分析により分析したところ、次の結果が得られた。

【0048】すなわち、赤外吸収スペクトルは図1に示すとおりであった。また、NMRスペクトルでは、ベンゼン環に基く水素原子の吸収の比は、13:10(理論値13:10)であった。

【0049】また、元素分析の結果は、炭素68.5%(理論値68.2%)、水素5.4%(理論値5.5%)、リン7.6%(理論値7.3%)であった。これらの結果から、得られた白色結晶はジフェニルホスフィニルハイドロキノンジグリシジルエーテル(一般式(I)において $n=0$ であるエポキシ樹脂に相当する)であることが確認された。

【0050】また、液体クロマトグラフィーの分析結果から、上記白色結晶はジフェニルホスフィニルハイドロキノンジグリシジルエーテルを99.7%以上の純度で含有していることが確認された。

【0051】攪拌機、冷却管、窒素ガス導入装置および温度計を備えた四ツ口フラスコに、上記のようにして得られたジフェニルホスフィニルハイドロキノンジグリシジルエーテル(エポキシ当量219g/eq)844gおよびビスフェノールA 228gを仕込み、窒素ガスを流しながら、200℃まで加熱し、透明熔融状態にした。この温度に保ちながら4時間攪拌して、反応を行なった。

【0052】得られた固体状リン含有エポキシ樹脂は、エポキシ当量645g/eqであった。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂に、表1に示すような量で希釈剤としてのBGEを添加し、さらに硬化剤としてDDM(4,4'-ジアミノジフェニルメタン)を添加して、140℃で2時間加熱してエポキシ樹脂硬化体を製造した。

【0053】得られたエポキシ樹脂硬化体について、耐熱性をJIS K-6911(1979)耐熱性のA法により測定した。またこのエポキシ樹脂硬化体のガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。なお表1には、エポキシ樹脂硬化体中のリン/ブロム含量(%)を併せて示す。

【0054】

【比較例1】実施例1と同様にしてエピコート828

【油化シェル(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(多官能エポキシ樹脂)、エポキシ当量188g/eq]608gおよびテトラブロムビスフェノールA 435gから得られた固体状エポキシ樹脂はエポキシ当量713g/eqであった。

【0055】得られたエポキシ樹脂について、実施例1と同様にして耐熱性を測定した。

【0056】

【比較例2】エピコート828【油化シェル(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(多官能エポキシ樹脂)、エポキシ当量188g/eq]654gおよびビスフェノールA 182gを仕込み、120℃まで加熱し、透明熔融状態にした。

【0057】こののちビスフェノールAに対して100ppmの2-エチル-4-メチルイミダゾールを加え、温度を170℃まで上げて4時間反応を行なった。得られた固体状エポキシ樹脂は、エポキシ当量577g/eqであった。

【0058】得られたエポキシ樹脂について、実施例1と同様にして耐熱性を測定した。

【0059】

【表1】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配合割合 (重量比)	実施例 1 のエポキシ樹脂	100	100	100
	比較例 1 のエポキシ樹脂			
	比較例 2 のエポキシ樹脂			
	BGE	100	100	100
	DDM	57	56	58
リン/ブロム含量 (%)		2.2/0	0/9.6	0/0
耐燃性	燃焼時間 (秒)	1	5	>180
	燃焼距離 (mm)	8	15	>50
ガラス転移温度 (℃)		71	70	74

【0060】なお以下に一般式 (I) において、 $n=2$ であるリン含有エポキシ化合物の製造方法を示す。

【0061】

【参考製造例】

一般式 (I) (式中 $n=2$) であるエポキシ樹脂の製造
攪拌機、冷却管、窒素ガス導入装置および温度計を取り
付けた四ツ口フラスコに、実施例 1 で得られたジフェニ
ルホスフィニルヒドロキノンジグリシジルエーテル
(エポキシ当量 219 g/eq) 760 g 、ジフェニルホ
スフィニルヒドロキノン 279 g を仕込み、窒素ガス

を流しながら、 200°C まで加熱し透明な熔融状態にし
た。この温度に保って 4 時間反応を行なった。

【0062】得られた固体状エポキシ化合物はエポキシ
当量 804 g/eq であり、一般式 (I) において、 $n=2$
であるエポキシ化合物であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で原料として用いられるエポキシ化合
物 (一般式 (I) で示され、式中 $n=0$ であるもの) の
赤外吸収スペクトルである。

(8)

特開平5-39345

【図1】

